







Process for preparing supported silver-containing catalysts and catalyst precursors and their use in the alkylene oxide production

Patent number: EP0933130
Publication date: 1999-08-04
Inventor: GRUB JOACHIM DR (DE); BAUM MATTHIAS DR (DE); REIMER ALFRED DR (DE); VOLPRECHT WERNER (DE)
Applicant: ERDOELCHEMIE GMBH (DE)
Classification:
- **international:** B01J23/66; B01J37/02; B01J37/08; C07D301/10
- **european:** B01J23/50, B01J23/66, B01J37/02B2, B01J37/08, C07D301/10
Application number: EP19990100776 19990116
Priority number(s): DE19981003890 19980131

Also published as:

 US6087299 (A1)
 JP11262664 (A)
 EP0933130 (A3)
 DE19803890 (A1)
 CA2260433 (A1)

Cited documents:

 EP0428845
 US4400308
 US4305844

Abstract of EP0933130

A silver-containing supported catalyst is prepared by impregnation of the support with lactic acid containing silver, nitrate and optionally metal ion promoters.

A silver containing and optionally promoted supported catalyst (I) is prepared by:

- (a) treatment of a support having a specific surface area of up to 1.5 m²/g with a silver, nitrate and optionally metal ion promoter containing lactic acid;
- (b) drying of the resulting treated support and pre-decomposition to the free form as well as in the lactic acid and nitric acid anionic form in an essentially oxygen free atmosphere whereby the drying is carried out at 50-120 degrees C and the pre-decomposition is carried out at 140-220 degrees C and optionally at 400-500 degrees C, with a heating rate of 70-150 degrees C/hour used in the two-step pre-decomposition for the transition between the two temperature ranges; and
- (c) activation of the resulting catalyst intermediate by heating in an oxygen containing atmosphere at 130-450 degrees C at 3-8 degrees C/hour and 0.4-21 vol.% oxygen in such a way that the exhaust gas has a CO₂ content of no more than 2, preferably 1 vol. %.

An Independent claim is included for a catalyst intermediate from step (b) that has been cooled in an essentially oxygen-free atmosphere to no more than 70-80 degrees C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 933 130 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/66**, **B01J 37/02**,
B01J 37/08, **C07D 301/10**

(21) Anmeldenummer: 99100776.6

(22) Anmeldetag: 16.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 31.01.1998 DE 19803890

(71) Anmelder: **EC ERDÖLCHEMIE GMBH**
D-50769 Köln (DE)

(72) Erfinder:
• **Grub, Joachim Dr.**
41539 Dormagen (DE)

• **Volprecht, Werner**
50129 Bergheim (DE)
• **Baum, Matthias Dr.**
41542 Dormagen (DE)
• **Reimer, Alfred Dr.**
41539 Dormagen (DE)

(74) Vertreter:
Zobel, Manfred, Dr. et al
BAYER AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)

(54) **Silberhaltige Trägerkatalysatoren und Katalysator-Zwischenprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung für die Alkylenoxid-Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltene Trägerkatalysatoren und Katalysator-Zwischenprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Alkylenoxiden durch Oxidation von Alkenen mit Sauerstoff.

Die Katalysatoren werden durch Behandeln eines Trägers mit einer Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetallionen enthaltenden Milchsäure, Trocknen, Vorzeretzen in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre und anschließende Aktivierung durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei genauer Kontrolle der Temperaturbedingungen und der Sauerstoffzufuhr hergestellt. Die durch Behandeln, Trocknen und bloßes Vorzeretzen erhältlichen Katalysator-Zwischenprodukte können in einer zeitlich und räumlich getrennten Verfahrensstufe zu den eigentlichen Katalysatoren aktiviert werden. Als Promotoren kommen Erdalkalimetallverbindungen und/oder Alkalimetallverbindungen infrage.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von Alkylenoxiden werden hohe Aktivitäten und hohe Selektivitäten erzielt.

EP 0 933 130 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltende Trägerkatalysatoren und Katalysator-Zwischenprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Alkylenoxiden durch direkte Oxidation von Alkenen mit Luft bzw. Sauerstoff enthaltenden Gasen.

[0002] Für die industrielle Herstellung von Alkylenoxiden verwendet man heute die Direktoxidation von Alkenen mit Luft bzw. mit molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen in Gegenwart eines silberhaltigen Katalysators. Da Alkylenoxide, besonders Ethylenoxid, als Basischemikalien für zahlreiche Folgeprodukte eine große wirtschaftliche Bedeutung haben, sind viele Versuche unternommen worden, die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Katalysatoren ständig zu verbessern. Die zahlreichen vorgeschlagenen Modifikationen zur Verbesserung der Aktivität und der Selektivität betreffen das verwendete Trägermaterial, das Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren und den Zusatz von Promotoren (R. Landau und R.E. Lidow, „Ethylene and its industrial derivatives“ Verlag S.A. Miller und Ernest Benn, London 1963; D.J. Hucknall „Selektiv oxidations of hydrocarbons“ Academic Press, London 1974; J. of catalysis 34, 100 bis 114 (1974)).

[0003] Besondere Bedeutung kommt der Arbeitstemperatur eines Katalysators für die Alkylenoxid-Herstellung zu. Wünschenswert sind Katalysatoren, die bei niedriger Temperatur eine hohe Aktivität und Selektivität aufweisen. Eine niedrige Arbeitstemperatur bewirkt beispielsweise eine längere Standzeit für den Katalysator, was für das technische Verfahren eine große Bedeutung hat. Weiterhin ist die Bildung von Nebenprodukten, beispielsweise bei der Ethylenoxid-Herstellung die Bildung des isomeren Acetaldehyds und des Formaldehyds, bei niedrigen Temperaturen wesentlich geringer und erleichtert somit die Abtrennung dieser Verunreinigungen bei der Aufarbeitung des Alkylenoxids zu einer reinen, allen Ansprüchen genügenden Ausgangschemikalie.

[0004] Bei hohen Arbeitstemperaturen kommt es neben den bereits geschilderten Nachteilen oftmals am Ausgang des Katalysatorbettes zu unerwünschten Nachreaktionen. Die dabei auftretenden Reaktionsprodukte können den Katalysator in seiner Leistungsfähigkeit schädigen und führen weiterhin zu unerwünschten Produktionsausfällen in kommerziell genutzten Anlagen. Hohe Arbeitstemperaturen begünstigen weiterhin das Auftreten von unkontrollierbaren Heißstellen, die neben technischen Fehlern auch eine Beeinträchtigung der Sicherheit des Herstellungsverfahrens hervorrufen können.

[0005] Die Arbeitstemperatur eines Katalysators kann man durch den Zusatz von Promotoren und durch das Herstellungsverfahren beeinflussen. Als Promotoren haben sich zugesetzte Oxide, Hydroxide und Peroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle als besonders vorteilhaft herausgestellt (US 2.404.438). In einer Reihe von Patentanmeldungen, beispielsweise DE-OS 23 00 512, wird vor allem der Zusatz der schweren Alkalimetalle als Promotoren beschrieben. In weiteren Patentanmeldungen, beispielsweise DE-AS 19 20 976, wird unter den Erdalkalimetallen das Barium besonders als Promotor hervorgehoben.

[0006] In der DE-OS 27 33 688 wird ein Verfahren zur Herstellung eines silberhaltigen Trägerkatalysators beansprucht, wobei man ein Trägermaterial mit einer Silberverbindung imprägniert, die imprägnierten Teilchen durch zumindest teilweise Umwandlung in elementares Silber aktiviert und schließlich auf dem so hergestellten Katalysator mindestens eines der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium abscheidet. Die silberhaltige Imprägnierlösung enthält bevorzugt ein Bariumsalz.

[0007] Alle bisher beschriebenen Katalysatoren weisen die relativ hohe Arbeitstemperatur von 230 bis 260°C auf.

[0008] In EP-A 38 446 (= US 4.400.308) sind silberhaltige Trägerkatalysatoren beschrieben, bei deren Herstellung eine Ag-haltige Milchsäure auf den Träger getränkt wird. Die Milchsäure wird nach dem Trocknen in definierter Weise zweistufig in sauerstofffreier Atmosphäre vorzersetzt und bei der Aktivierung des Katalysators, ebenfalls in definierter Weise in sauerstoffhaltiger Atmosphäre endgültig zersetzt. Solche Katalysatoren erlauben Arbeitstemperaturen für die Ethylenoxid-Herstellung, die mit 160 bis 230°C deutlich tiefer sind als die des Standes der Technik; die Ethylenoxid-Selektivitäten betragen 80 bis 81 %.

[0009] Bei einer Weiterentwicklung der Katalysator-Herstellung von EP '446 wurde nun gefunden, daß ein Gehalt an Nitratanionen in der Tränkungslösung für den Katalysatorträger, die ansonsten weiterhin Milchsäure, Silberionen und gegebenenfalls Promotormetallionen enthält, Katalysatoren ergibt, die nochmals gesteigerte Ethylenoxid-Selektivitäten erreichen lassen. Dieser Befund ist angesichts EP '446 überraschend, da dort in der Vorzersetzung durch die Abwesenheit von Sauerstoff eine nicht oxidierende Atmosphäre geschaffen wird und gemäß Beispiel 1 von EP '446 nitrat-freies AgO eingesetzt wird.

[0010] Es wurden nun silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltende Trägerkatalysatoren gefunden, hergestellt durch

a) Behandeln eines Trägers mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 m²/g mit einer Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetall-Ionen enthaltenden Milchsäure,

b) Trocknen des nach a) erhaltenen behandelten Trägers und Vorzersetzen der in freier Form sowie in Form ihrer

Anionen vorliegenden Milchsäure und Salpetersäure in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre, wobei das Trocknen bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 120°C vorgenommen wird und die Vorzersetzung im Temperaturbereich von etwa 140 bis etwa 220°C und gegebenenfalls danach im Temperaturbereich von etwa 400 bis etwa 500°C durchgeführt wird, wobei man im Falle der zweistufigen Vorzersetzung für den Übergang zwischen beiden Temperaturbereichen eine Aufheizrate von 70 bis 150°C/Stunde einstellt, und

c) Aktivierung der nach b) erhaltenen Katalysator-Zwischenprodukte durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wobei die Temperatur von mindestens 130°C auf maximal 450°C mit einer Aufheizrate von etwa 3 bis etwa 8°C/Stunde gesteigert wird und der Sauerstoffgehalt von etwa 0,4 bis etwa 21 Vol.-% in einer solchen Weise gesteigert wird, daß im Abgas der Aktivierungsstufe ein CO₂-Gehalt von 2 Vol.-%, bevorzugt von 1 Vol.-% nicht überschritten wird.

[0011] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können solche mit oder ohne Promotoren sein. Für den Fall, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren Promotoren enthalten, seien hierfür Erdalkalimetallverbindungen, beispielsweise Verbindungen von Calcium, Strontium oder Barium, und/oder Alkalimetallverbindungen, beispielsweise Verbindungen von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Cäsium, genannt. Bevorzugte Promotoren sind Barium- und/oder Cäsium- und/oder Kalium-Verbindungen. Erfindungsgemäße Katalysatoren können Verbindungen des Bariums oder des Cäsiums oder Kaliums oder Verbindungen beider Metalle enthalten. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren sind solche, die Barium- und Cäsium- und Kalium-Verbindungen enthalten.

[0012] Als Mengen für die aktiven Metalle seien beispielsweise die folgenden genannt, die alle als Metalle bzw. Metallionen gerechnet sind und sich alle auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators beziehen: Für das Silber eine Menge von etwa 7 bis etwa 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 18 Gew.-%; falls Erdalkalimetallverbindungen als Promotoren anwesend sind, hierfür eine Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,07 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,15 Gew.-%; für den Fall, daß Alkalimetalle als Promotoren anwesend sind, hierfür eine Menge von etwa 0,001 bis etwa 1 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,05 Gew.-%; falls Erdalkalimetalle und Alkalimetalle gemeinsam als Promotoren anwesend sind, können sie unabhängig voneinander in den jeweils für sie angegebenen Mengen anwesend sein.

[0013] Als Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Katalysatoren seien poröse, hitzebeständige Katalysatorträgermaterialien genannt, die sich unter den Bedingungen der Katalysator-Herstellung und der Katalysator-Verwendung inert verhalten. Das Trägermaterial hat eine makroporöse Struktur mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 m²/g, beispielsweise 0,01 bis 1,5 m²/g, bevorzugt 0,1 bis 1,1 m²/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 m²/g. Die Porosität des Trägermaterials beträgt beispielsweise 40 bis 70 %, bevorzugt 45 bis 60 %. Für den Porendurchmesser sei beispielsweise der Bereich von 0,1 bis 100 µm genannt. Als Trägermaterialien mit den genannten physikalischen Eigenschaften kommen solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs in Betracht, beispielsweise α-Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, synthetische oder natürliche Zeolithe, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid oder keramische Materialien, bevorzugt α-Aluminiumoxid.

[0014] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind dadurch gekennzeichnet, daß die auf den Träger aufzubringenden aktiven Metalle aus einer Lösung aufgebracht werden, die Milchsäure und Salpetersäure in freier Form oder in Form ihrer Anionen enthält. Die Menge an Anionen (Äquivalenten) der Milch- und Salpetersäure ist mindestens so groß wie die Summe an Äquivalenten der aktiven Metalle; dies stellt einen 100 %-Wert der Säureanionen dar. Der Gesamtbereich an Anionen beider Säuren (Milch- und Salpetersäure) beträgt 100 bis 200 %, bevorzugt 110 bis 150 % der Metalläquivalente in der soeben definierten Weise. Im Rahmen der Gesamtmenge beider Säuren ist deren Verhältnis zueinander so, daß pro 100 Mol-% (= Äquivalent-%) Milchsäure 1 bis 30 Mol-% (= Äquivalent-%), bevorzugt 3 bis 25 Mol-% Nitrat anion vorliegen. Das Nitrat anion kann in verschiedener Form der auf den Träger zu bringenden Lösung der aktiven Metalle zugesetzt werden. So kann einer gemäß EP '446 hergestellten Milchsäurelösung freie Salpetersäure (HNO₃) oder NH₄NO₃ zugesetzt werden. Weiterhin können Anteile der aktiven Metalle in Form ihres Nitrats zugesetzt werden, also ein Teil des Silberkations in Form von AgNO₃, Erdalkali- oder Alkalimetall in Form ihrer Nitrate, z.B. Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, RbNO₃ oder CsNO₃ oder mehrere von ihnen. Ebenso kann aber auch der Träger vor dem Aufbringen der Lösung der aktiven Metalle mit HNO₃ oder NH₄NO₃-Lösung behandelt werden oder der Träger nach dem Aufbringen der Lösung der aktiven Metalle, gegebenenfalls nach einem Trocknungsvorgang, mit HNO₃ oder NH₄NO₃-Lösung behandelt werden, wobei in jedem Falle die Menge an Nitrat anion der obigen Definition entspricht. Das jeweilige Aufbringen erfolgt in fachmännisch bekannter Weise, z.B. durch Tränken oder Aufsprühen.

[0015] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von silberhaltigen und gegebenenfalls Promotoren enthaltenden Trägerkatalysatoren durch Behandeln eines Trägers mit einer Silber und gegebenenfalls Promotormetalle enthaltenden Lösung anschließende Trocknung und Kalzinierung, das dadurch gekennzeichnet ist daß man

a) einen Träger mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 m²/g mit Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls

Promotormetallionen enthaltender Milchsäure in an sich bekannter Weise behandelt,

b) den nach a) erhaltenen getränkten Träger in einer praktisch sauerstofffreien Atmosphäre bei etwa 50 bis etwa 120°C trocknet und die in ionischer oder freier Form vorliegende Milchsäure und Salpetersäure im Temperaturbereich von etwa 140 bis etwa 220°C und gegebenenfalls danach im Temperaturbereich von etwa 400 bis etwa 500°C in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre vorzersetzt, wobei man im Falle der zweistufigen Vorzersetzung für den Übergang zwischen beiden Temperaturbereichen eine Aufheizrate von 70 bis 150°C pro Stunde einstellt und

c) das nach b) erhaltene Katalysator-Zwischenprodukt durch Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aktiviert, wobei die Temperatur von mindestens 130 auf maximal 450°C mit einer Aufheizrate von etwa 3 bis etwa 8°C/Stunde gesteigert wird und der Sauerstoffgehalt von etwa 0,4 bis etwa 21 Vol.-% in einer solchen Weise gesteigert wird, daß im Abgas der Aktivierungsstufe ein CO₂-Gehalt von 2 Vol.-%, bevorzugt von 1 Vol.-% nicht überschritten wird.

[0016] Als Träger für das erfindungsgemäße Katalysator-Herstellungsverfahren sei beispielsweise einer der oben beschriebenen Träger mit den dort beschriebenen physikalischen Eigenschaften genannt. Bevorzugt wird α -Aluminiumoxid mit den oben beschriebenen Eigenschaften als Träger eingesetzt.

[0017] Als Milchsäure kann das Racemat, das die beiden optischen Antipoden in jeweils gleichen Mengen enthält, eingesetzt werden oder eine Milchsäure, die eines der optischen Antipoden im Überschuß enthält. Bevorzugt ist der Einsatz einer Milchsäure, die neben einem Gehalt an Racemat eines der optischen Antipoden im Überschuß enthält. Für diese bevorzugte Form sei beispielsweise eine Milchsäure genannt, die mindestens 50 Gew.-% eines optischen Antipoden, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% der L(+)-Form, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% der L(+)-Form enthält, wobei der Rest jeweils aus dem Racemat der beiden optisch aktiven Formen besteht. Milchsäure kann auch in Form des Lactats eines oder mehrerer der aktiven Metalle oder mindestens teilweise als Ammoniumlactat eingesetzt werden.

[0018] Die erfindungsgemäß zum Behandeln des Katalysatorträgers eingesetzte Milchsäure enthält Silber in Form von Silberionen. Für die Herstellung einer solchen silberhaltigen Milchsäure sei beispielsweise das Eintragen von Silberoxid, Silbercarbonat oder separat hergestelltem Silberlactat in die Milchsäure genannt. Selbstverständlich können auch andere in der Hitze zersetzliche Silberverbindungen hierfür verwendet werden. Im Rahmen der oben gegebenen Definition kann weiterhin ein Teil des Silbers in Form von AgNO₃ eingesetzt werden. Bevorzugt ist das Eintragen von Silberoxid, besonders bevorzugt von frisch gefälltem Silberoxid, in die Milchsäure. Die zum Behandeln verwendete Milchsäure enthält beispielsweise 25 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 28 bis 40 Gew.-% Silberionen, bezogen auf die Gesamtmenge an Behandlungsflüssigkeit. Der gewünschte Gehalt an Silberionen kann gegebenenfalls vor dem Behandeln durch Zugabe von destilliertem Wasser, konzentrierter oder verdünnter HNO₃ oder verschieden hoch konzentrierter NH₄NO₃-Lösungen zur Behandlungsflüssigkeit auf das gewünschte Maß eingestellt werden. Die Herstellung der silberhaltigen Milchsäure erfolgt bei einer Temperatur von beispielsweise 40 bis 70°C. Nach Beendigung des Zusatzes der Silberverbindung wird der Milchsäure zweckmäßigerweise noch eine Menge von etwa 1 ml 30 gew.-%iger Wasserstoffperoxid-Lösung/100 g Silberionen zugesetzt.

[0019] Für den Fall, daß Erdalkali- und/oder Alkalimetall-Ionen als Promotoren zugesetzt werden, sei ein Zusatz von Hydroxiden, Carbonaten oder Nitraten eines oder mehrerer Erdalkali- und/oder Alkalimetalle genannt. Für die Erdalkalimetalle seien beispielsweise folgende Verbindungen genannt: Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Calciumnitrat, Strontiumhydroxid, Strontiumcarbonat, Strontiumnitrat, Bariumhydroxid, Bariumcarbonat, Bariumnitrat, bevorzugt Bariumhydroxid, Bariumcarbonat oder Bariumnitrat. Als Alkalimetallverbindungen seien beispielsweise genannt: Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Lithiumnitrat, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumnitrat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumnitrat, Rubidiumhydroxid, Rubidiumcarbonat, Rubidiumnitrat, Cäsiumhydroxid, Cäsiumcarbonat, Cäsiumnitrat, bevorzugt Cäsiumhydroxid, Cäsiumcarbonat oder Cäsiumnitrat. Als Menge sei beispielsweise bei den Erdalkalimetallverbindungen eine solche von etwa 0,5 bis 3, bevorzugt 0,7 bis 2 g/100 g 100 %iger Milchsäure genannt. Für die Alkalimetallverbindungen sei beispielsweise eine Menge von 30 bis 300, bevorzugt 70 bis 200 mg/100 g 100 %iger Milchsäure genannt.

[0020] Die Menge der angesetzten, das Silber, das Nitratanion und gegebenenfalls die Promotormetalle enthaltenden Milchsäure sowie die Mengen der darin enthaltenen aktiven Metalle richten sich selbstverständlich nach der gewünschten Menge der aktiven Metalle auf dem fertigen Katalysator im Rahmen der obengenannten Bereiche für die einzelnen Metalle und weiterhin nach der Porosität des eingesetzten Katalysatorträgers. Diese Zusammenhänge können jedoch in einfachen Vorversuchen ermittelt werden. Das Volumen der zum Behandeln eingesetzten Milchsäurelösung wird so bemessen, daß der Katalysatorträger vollständig besprüht oder getränkt wird und gegebenenfalls nach dem Tränken nur wenig Tränkungsflüssigkeit vom getränkten Katalysator abtropft. Beispielsweise sei als vom getränkten Träger abtropfende Milchsäurelösung eine Menge von etwa 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 20 Vol.-% der gesamten eingesetzten Milchsäurelösung genannt. Diese Menge kann in bekannter Weise vorab berücksichtigt werden.

[0021] In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens können der Silber, Nitratanionen und gegebenenfalls Promotormetalle enthaltenden Milchsäure lösliche, leicht zersetzliche, nicht reduzierende organische Verbindungen zugesetzt werden, wie Zuckeralkohole (Sorbit, Mannit), Polyhydroxysäuren, Saccharose, Stärke, Trimellithsäure, bevorzugt Saccharose. Diese genannten organischen Verbindungen werden beispielsweise in einer Menge von etwa 30 bis etwa 45 g/100 g 100 %iger Milchsäure zugesetzt.

[0022] Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten für die Behandlungsflüssigkeit kann beispielsweise die folgende sein: Vorlegen der Milchsäure, gegebenenfalls Eintragen der Erdalkalimetallverbindung, gegebenenfalls Eintragen der Alkalimetallverbindung, Eintragen der Silberverbindung, Zugabe des Nitratanions in einer der genannten Formen, zweckmäßigerweise Zusatz des Wasserstoffperoxids und gegebenenfalls Zusatz der beschriebenen organischen Verbindung. Das Eintragen der genannten Komponenten in die vorgelegte Milchsäure kann jedoch auch in beliebiger anderer Reihenfolge erfolgen.

[0023] Mit der in der beschriebenen Weise erhaltenen Behandlungsflüssigkeit wird ein oben beschriebener Katalysatorträger durch ein- oder mehrmaliges Eintauchen in die Lösung oder Besprühen behandelt. Den beschriebenen Überschuß der Tränkungsflüssigkeit läßt man frei abtropfen und bringt sodann den behandelten Träger in einen Umluftofen.

[0024] In diesem Umluftofen wird eine praktisch sauerstofffreie Atmosphäre aufrecht erhalten. Als praktisch sauerstofffreie Atmosphäre sei eine solche genannt, die höchstens 100 Vol.-ppm O₂ enthält, beispielsweise 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 20 Vol.-ppm. Als Inertgas für die praktisch sauerstofffreie Atmosphäre können beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgas, bevorzugt Stickstoff, verwendet werden, die sauerstofffrei sind oder deren Sauerstoffgehalt in dem genannten Bereich liegt.

[0025] In dem beschriebenen Umluftofen wird zur Trocknung des behandelten Trägers eine Temperatur von etwa 50 bis etwa 120°C, bevorzugt 90 bis 120°C, besonders bevorzugt 100 bis 110°C, eingestellt. Die Dauer des Trocknungsvorganges ist abhängig von der Menge des behandelten Trägers, der Menge Wasser in der Behandlungsflüssigkeit, der Menge des Umluftstromes und der Höhe der Temperatur innerhalb des angegebenen Bereiches. Diese Zeit kann im Bereich von etwa 1 bis etwa 4 Stunden liegen.

[0026] Danach wird der behandelte und getrocknete Katalysatorträger einer Vorzersetzung der organischen Bestandteile ebenfalls in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre unterworfen. Hierzu wird die Temperatur in den Bereich von etwa 140 bis etwa 220, bevorzugt 140 bis 160°C, besonders bevorzugt 145 bis 155°C angehoben und für etwa 1/2 bis etwa 2 Stunden in diesem Bereich belassen. Gegebenenfalls wird danach mit einer Aufheizrate von 70 bis 150, bevorzugt 90 bis 110°C pro Stunde eine zweite Vorzersetzungstemperatur eingestellt. Diese zweite Temperatur liegt beispielsweise im Bereich von etwa 400 bis etwa 500, bevorzugt 430 bis 470°C und wird wie die erste Vorzersetzungstemperatur für etwa 1/2 bis etwa 2 Stunden eingehalten. Die Wirkungsweise des Nitratzusatzes und der beiden beschriebenen separaten Temperaturbereiche ist noch nicht abschließend untersucht. Es kann jedoch angenommen werden, daß im ersten der angegebenen Vorzersetzungstemperaturbereiche eine schonende Zersetzung des organischen Materials begonnen wird, wobei ein Zusammenwachsen von Silberkristallen zu größeren Einheiten weitgehend vermieden wird. Im zweiten der genannten Vorzersetzungstemperaturbereiche kann sodann eine weitere Zersetzung des organischen Materials und eine Entfernung der entstehenden flüchtigen Brenzprodukte angenommen werden. Für den Fall, daß Promotormetalle im Katalysator vorhanden sind, kann weiterhin angenommen werden, daß im zweiten der genannten Temperaturbereiche Festkörperreaktionen zwischen den Promotormetallverbindungen und dem Silber stattfinden.

[0027] Nach dieser erfindungsgemäßen Vorzersetzung enthält das dabei erhaltene Katalysator-Zwischenprodukt etwa noch 0,5 bis 8, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 5, Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysator-Zwischenprodukts.

[0028] Im Anschluß an die beschriebene Vorzersetzung wird das Katalysator-Zwischenprodukt durch Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aktiviert. Für dieses Erhitzen wird das Katalysator-Zwischenprodukt zunächst in der praktisch sauerstofffreien Atmosphäre auf eine Temperatur von höchstens 130°C gebracht und sodann in Gegenwart von Sauerstoff bei einer von mindestens 130°C auf maximal 300°C ständig steigenden Temperatur behandelt, wobei eine Aufheizrate von etwa 3 bis etwa 8°C pro Stunde eingehalten werden muß. Bevorzugt wird der beschriebene Temperaturanstieg von mindestens 140 bis maximal 260°C, besonders bevorzugt von mindestens 150 bis maximal 240°C vorgenommen.

[0029] Zu Beginn des beschriebenen Aufheizprogrammes wird die praktisch sauerstofffreie Atmosphäre durch eine zunächst etwa 0,4 Vol.-% Sauerstoff enthaltende Atmosphäre ersetzt, wobei der Rest zu 100 Vol.-% beispielsweise aus den obengenannten Inertgasen bestehen kann. Dieser Sauerstoffgehalt in der Aktivierungs-Atmosphäre wird sodann langsam von den genannten etwa 0,4 bis auf etwa 21 Vol.-% in einer solchen Weise gesteigert, daß im Abgas dieser Aktivierungsstufe ein CO₂-Gehalt von 2 Vol.-%, bevorzugt von 1 Vol.-% nicht überschritten wird. Die Dauer dieser erfindungsgemäßen Aktivierung kann aus der Aufheizgeschwindigkeit und dem gewählten Temperaturintervall abgeleitet werden und beträgt beispielsweise 12 bis 30 Stunden.

[0030] In einer Variante des beschriebenen Vorzersetzungsvorganges kann zunächst nur der erste Vor-

zersetzungsschritt im Temperaturbereich von 140 bis 200°C vorgenommen werden und unter Verzicht auf den zweiten Vorzersetzungsschritt und nach Abkühlen auf 130°C oder darunter die weitere Vorzersetzung mit der beschriebenen Aktivierung in der für die Aktivierung beschriebenen Weise zusammengefaßt werden.

[0031] Die erfindungsgemäße Vorzersetzung und Aktivierung können unabhängig voneinander jeweils bei Normaldruck, Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Hierfür sei beispielsweise ein Bereich von 0,1 bis 50 bar, bevorzugt 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 5 bis 15 bar, genannt.

[0032] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht erforderlich, die Vorzersetzung und die Aktivierung zum fertigen Katalysator unmittelbar hintereinander durchzuführen. Es ist also beispielsweise möglich, nach dem Durchlaufen des zweiten Vorzersetzungstemperaturbereiches in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre das hierbei erhaltene Katalysator-Zwischenprodukt unter praktisch sauerstofffreier Atmosphäre bis auf etwa 70 bis 80°C abzukühlen und sodann als Zwischenprodukt aus dem Umluftofen zu nehmen. Dieses Katalysator-Zwischenprodukt enthält wie beschrieben etwa 0,5 bis etwa 8, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% Kohlenstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht dieses Zwischenproduktes. Dieses Zwischenprodukt ist ohne Einbuße an katalytischer Aktivität des daraus herstellbaren aktiven Silberkatalysators beliebig lagerfähig. Das Zwischenprodukt wird vor seinem Einsatz zu dem endgültigen Katalysator aktiviert. Diese Aktivierung kann beispielsweise in dem beschriebenen Umluftofen unter den beschriebenen Bedingungen erfolgen.

[0033] Die Aktivierung des Katalysator-Zwischenproduktes kann jedoch auch in dem Reaktor erfolgen, in dem der nach der Aktivierung fertige Katalysator für die vorbestimmte katalytische Reaktion eingesetzt wird, beispielsweise in einem Reaktor zur Alkylenoxid-Herstellung, sofern ein solcher Reaktor die Einhaltung der oben beschriebenen Aktivierungsbedingungen in Bezug auf Temperaturführung und die Dosierung des Sauerstoffes ermöglicht. Diese zuletzt genannte Verfahrensweise zur Aktivierung des Katalysator-Zwischenproduktes ist bevorzugt.

[0034] Beispielsweise kann das Katalysator-Zwischenprodukt, gegebenenfalls nach einer längeren Zwischenlagerung, in das an sich bekannte Röhrensystem eines Festbettektors zur Ethylenoxid-Herstellung eingefüllt werden. Das Zwischenprodukt wird dann unter einem praktisch sauerstofffreien Inertgasstrom auf mindestens 130°C aufgewärmt. Das Aufheizen kann durch den Inertgasstrom erfolgen, jedoch auch durch ein um die Rohre zirkulierendes Wärmeträgermedium unterstützt werden. Sodann wird die bereits beschriebene Steigerung der Temperatur mit der beschriebenen Aufheizrate vorgenommen und eine Sauerstoffkonzentration von anfänglich etwa 0,4 Vol.-% eingestellt. Der Abgasstrom des Reaktors wird ständig auf einen CO₂-Gehalt überprüft, der erfindungsgemäß 2 Vol.-%, bevorzugt 1 Vol.-% nicht überschreiten soll. In der beschriebenen Weise wird sodann unter Einhaltung dieses CO₂-Gehaltes der Sauerstoffgehalt im Reaktoreingangsgas bis auf etwa 21 Vol.-% gesteigert. Wenn nach Erreichen des oberen Temperaturwertes in der Aktivierungsstufe der CO₂-Gehalt des Reaktorabgases auf einen Wert von unter 0,3 Vol.-%, beispielsweise auf etwa 0,1 abgesunken ist, wird die Aktivierung des Katalysators beendet. Die Temperatur im Reaktor wird sodann auf die für die Alkylenoxid-Herstellung benötigte Temperatur, beispielsweise die für die Ethylenoxid-Herstellung benötigte Temperatur, abgesenkt und die Herstellung von Alkylenoxid, beispielsweise Ethylenoxid, durch Einleiten der dem Fachmann bekannten Gasmischung zur Alkylenoxidherstellung in das Katalysatorbett begonnen.

[0035] Die Erfindung betrifft daher weiterhin Zwischenprodukte für silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltende Trägerkatalysatoren, die durch die erfindungsgemäße und oben beschriebene Tränkung, Trocknung, Vorzersetzung und anschließende Abkühlung in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre auf eine Temperatur von etwa 70 bis 80°C gekennzeichnet sind. Das Zwischenprodukt wird bevorzugt durch Anwendung der beschriebenen zweistufigen Vorzersetzung hergestellt.

[0036] Die Erfindung betrifft ebenso ein Verfahren zur Herstellung solcher Katalysator-Zwischenprodukte, das in gleicher Weise durch die erfindungsgemäße und oben beschriebene Tränkung, Trocknung, Vorzersetzung und Abkühlung unter praktisch sauerstofffreier Atmosphäre auf etwa 70 bis 80°C gekennzeichnet ist.

[0037] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen in Übereinstimmung mit EP '446 und im Vergleich zu den nach davor üblichen Herstellungsverfahren erhaltenen Katalysatoren deutliche Unterschiede in ihrer spezifischen Oberfläche, der Morphologie der Silberoberfläche und der Teilchengröße der Silberkristallite. So liegt die spezifische Oberfläche, gemessen nach den BET-Verfahren (J. Am. Chem. Soc. 60, 309-316 (1938)) bei etwa 0,2 bis 0,8 m²/g gegenüber einer spezifischen Oberfläche von weniger als 0,1 m²/g bei Katalysatoren, die nach üblichen Verfahren hergestellt wurden. Die mikroskopische Untersuchung zeigt bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren eine gleichmäßige, kontinuierliche Teilchenstruktur mit sphärischen Silberkristalliten, die einen mittleren Durchmesser von 0,02 bis 0,4 µm aufweisen, während Katalysatoren, die nach den üblichen Verfahren erhalten worden sind, in der Morphologie der Silberoberfläche einen glasartigen Überzug mit Silberkristalliten zeigen, die einen mittleren Durchmesser von 0,7 bis 2 µm haben.

[0038] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind beispielsweise für die Herstellung von Alkylenoxiden durch Dampfphasenoxidation von Olefinen mit Luft bzw. mit anderen molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen verwendbar. Als Alkylenoxide seien beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid oder 2,3-Butylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, genannt. Als hierzu einsetzbare Olefine seien beispielsweise Ethylen, Propylen, 1,2-Butylen oder 2,3-Butylen, bevorzugt Ethylen, genannt. Die Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Kata-

lysatoren für die beschriebene Herstellung von Alkylenoxiden.

[0039] Diese erfindungsgemäße Verwendung ist durch die überraschend hohe Aktivität und hohe Selektivität in Bezug auf die Alkylenoxid-Ausbeute besonders vorteilhaft. So ist die Arbeitstemperatur bei der Ethylenoxid-Herstellung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei 160 bis 230, bevorzugt 180 bis 220°C einstellbar, während übliche Arbeitstemperaturen bei Verfahren nach dem Stande der Technik bei 230 bis 260°C liegen. Die Selektivität beispielsweise für die Ethylenoxidherstellung liegt hierbei bei etwa 83 bis 84 %.

[0040] Infolge der tieferen Arbeitstemperatur wird bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zurückgedrängt. Ebenso wird die Bildung von Heißstellen im Katalysatorbett zurückgedrängt, wobei gleichzeitig die Sicherheit des Alkylenoxid-Herstellungsprozesses gefördert wird.

[0041] Die erfindungsgemäße Vorzersetzung und Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysators verläuft unter äußerst schonenden Bedingungen, die zu den beschriebenen speziellen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Katalysatoren führen. Im Gegensatz hierzu konnte bei den herkömmlichen Verfahren der unkontrollierten Zersetzung und Aktivierung von silberhaltigen Trägerkatalysatoren wegen der stark exotherm verlaufenden und durch das anwesende Silber in unkontrollierter Weise katalysierten Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlendioxid punktwise auftretende sehr hohe Temperaturen wegen der fehlenden Temperatur- und Sauerstoff-Kontrolle nicht vermieden werden. Solche Unregelmäßigkeiten bei der Katalysatorherstellung wirken sich jedoch sehr nachteilig auf die für die katalytische Aktivität verantwortliche Struktur der Silberkristalle aus. Der erfindungsgemäße Zusatz von Nitrationen bewirkt gegenüber EP '446 eine weiter gesteigerte kontrollierte Zersetzung, wodurch eine Agglomeration der Silberkristallite zugunsten kleinerer Silberpartikel weiter zurückgedrängt wird.

[0042] In der bevorzugten Verfahrensvariante, in der unter Benutzung des erfindungsgemäßen Katalysator-Zwischenproduktes die Aktivierung dieses Zwischenproduktes im Alkylenoxid-Reaktor vorgenommen wird, zeigt sich ein weiterer bedeutsamer Vorteil der vorliegenden Erfindung: der jedem Fachmann bekannte sehr kritische Umgang mit aktivierten Katalysatoren, beispielsweise beim Lagern, beim Transport oder beim Einfüllen in den Reaktor, entfällt hierbei. Gleichzeitig sind alle beim Umgang mit aktivierten Katalysatoren möglichen irreversiblen nachteiligen Beeinflussungen ausgeschlossen, so daß erfindungsgemäße Katalysatoren nach der bevorzugten Verfahrensvariante in einem voll aktiven, durch nichts beeinträchtigten Zustand zum bestimmungsgemäßen Einsatz gelangen.

Beispiel 1 Herstellung von Silber-Lactat

[0043] 1600 g AgNO_3 DAB 7 wurden in einem 10 l Becherglas unter Rühren in 4000 ml H_2O gelöst. Aus 420 g Ätznatron p.A., gelöst in 4000 ml H_2O dest., wurde eine Natronlauge hergestellt. Das Silberhydroxid wurde innerhalb von ca. 2 Stunden durch langsames Zutropfen der Natronlauge zur AgNO_3 -Lösung ausgefällt. Das ausgefällte Silberhydroxid wurde im gleichen Gefäß mit jeweils 4000 ml H_2O dest. nitratfrei gewaschen (ca. 15 Waschvorgänge). Zur Prüfung auf Nitrat wurde eine Probe Waschwasser entnommen und in einem Reagenzglas vorsichtig mit einer 0,5 %igen Diphenylaminlösung in konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Zeigte sich an der Grenzschicht ein blauer Ring, mußte weiter ausgewaschen werden. Der Nitrattest konnte auch mittels Analysenstäbchen der Fa. Merck durchgeführt werden. Nachweisgrenze: kleiner als 10 ppm NO_3^- . Das Silberhydroxid wurde sodann abgenutscht und kräftig abgepresst, damit nur wenig Feuchtigkeit im Filterkuchen zurückblieb.

[0044] In einem 5000 ml Becherglas wurden 1600 g 90 %ige Milchsäure (L+ Gehalt >85 %) vorgelegt. Die Milchsäure wurde auf -50°C vorgewärmt, und unter Rühren wurde portionsweise das frisch gefällte und feuchte Silberhydroxid aufgelöst. Die Temperatur sollte beim Lösevorgang 80°C nicht übersteigen. Erst nachdem das gesamte Silberhydroxid aufgelöst war, wurde bei 80 bis 85°C etwas Wasserstoffperoxid (35 %ig, ca. 2 bis 10 ml) zugesetzt, bis die Silberlactatlösung eine klare gelbe Farbe hatte. Ausbeute: ca. 3470 g Silberlactat mit ca. 30 % Silber.

[0045] Die warme Lösung wurde auf ein VA-Blech gegossen und abgedeckt; das Silberlactat wurde beim Abkühlen fest. Das Silberlactat wurde in einem dunklen Behälter aufbewahrt.

Beispiel 2 Herstellung von Katalysator A (Vergleich)

[0046] In einem 600 ml Becherglas wurden 200 g Silberlactat aus Beispiel 1 mit 3 ml 35 %igem H_2O_2 versetzt und bei ca. 70°C aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wurden 0,96 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$, 95 mg Cs_2CO_3 und 150 mg K_2CO_3 gegeben. Mit der erhaltenen Silberlactatlösung wurden 200 ml eines käuflichen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägers mit einer spezifischen Oberfläche von $0,82 \text{ m}^2/\text{g}$ (Träger A) getränkt. Nach Abtropfen überschüssiger Silberlactatlösung wurde der getränkte Träger in einem Umluftofen unter Stickstoff bei etwa 80°C 2 Stunden getrocknet. Der Restsauerstoffgehalt blieb hierbei unter 100 ppm.

[0047] Nach dem Trocknen wurde die Temperatur innerhalb von 2 Stunden auf 220°C angehoben und dann für 2 Stunden gehalten. Danach wurde mit einer Aufheizrate von $100^\circ\text{C}/\text{h}$ weiterhin unter Stickstoff bis auf 450°C aufgeheizt und diese Temperatur ebenfalls 1 Stunde gehalten und anschließend auf 70 bis 80°C abgekühlt. Dieses Zwischenprodukt, das noch etwa 3 Gew.-% Kohlenstoff enthielt, wurde in den Versuchsreaktor eingefüllt. Der Reaktor wurde mit

Stickstoff beaufschlagt (Raum-Zeit-Geschwindigkeit: 200 bis 1000 l/h) und die Temperatur über das Heizmedium auf 150°C angehoben. Der Restsauerstoff im Stickstoff blieb hierbei unter 100 ppm.

[0048] Mit dem Inertgas wurde nun dosiert soviel Sauerstoff zugeführt, daß die Sauerstoffeingangskonzentration bei 0,4 bis 6 Vol.-% lag. Die Bildung von CO₂ wurde analytisch verfolgt. Der CO₂-Gehalt durfte 1 Vol.-% nicht überschreiten. Entsprechend dem CO₂-Gehalt wurde die Temperatur um ca. 5°C/h angehoben. Die Sauerstoff-Zudosierung wurde ebenfalls um ca. 1 Vol.-%/h erhöht. Nach Erreichung einer Endtemperatur von 240°C und eines Sauerstoffgehaltes von 21 Vol.-% wurde 4 bis 6 Stunden, nachdem der CO₂-Gehalt unter 0,1 Vol.-% gesunken war, die Aktivierung des Zwischenproduktes beendet. Die Temperatur im Reaktor wurde auf 160°C abgesenkt und das für die Umsetzung zu Ethylenoxid erforderliche Gasgemisch wurde über den Katalysator geleitet. Nach einer Konditionierungszeit von ca. 48 Stunden erreichte der so hergestellte Katalysator seine endgültige Aktivität und Selektivität. Der so hergestellte Katalysator erhielt die Bezeichnung A. Die Versuchsergebnisse stehen in Tabelle 1.

Beispiel 3 Herstellung von Katalysator B

[0049] Es wurde ein Katalysator wie in Beispiel 2 hergestellt. Dem Silberlactat wurden neben den Salzen von Barium, Cäsium und Kalium noch 10 g Silbernitrat zugesetzt.

Beispiel 4 Herstellung von Katalysator C (Vergleich)

[0050] Es wurde ein Katalysator wie in Beispiel 2 hergestellt. Es wurde ein anderer, ebenso käuflicher α -Al₂O₃-Träger mit einer spezifischen Oberfläche von 0,80 m²/g (Träger B) mit der Lösung getränkt.

Beispiel 5 Herstellung von Katalysator D

[0051] Es wurde ein Katalysator hergestellt wie in Beispiel 4 mit dem Träger B. Dem Silberlactat wurden neben den Salzen von Barium, Cäsium und Kalium noch 10 g Silbernitrat zugesetzt.

Beispiel 6 (Anwendungsbeispiel)

[0052] Der Laborversuchsreaktor bestand aus einem ölbeheizten Metallrohr mit einer lichten Weite von 20 mm und einer Länge von 500 mm. In diesen Reaktor wurden zunächst 20 ml Inertmaterial und anschließend 170 ml Katalysator eingefüllt. Die Laborversuche wurden bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Die analytische Überwachung des Reaktorproduktgasstromes erfolgte kontinuierlich durch einen Prozeßgaschromatographen. Die Raum-Zeit-Geschwindigkeit betrug: 250 Raumteile Gas pro Raumteil Katalysator und Stunde. Das eingesetzte Gasgemisch für die Gasphasenoxidation am Katalysator bestand aus:

| | |
|-------------------------------|-----------|
| C ₂ H ₄ | 30 Vol.-% |
| O ₂ | 8 Vol.-% |
| N ₂ + Inerte | 62 Vol.-% |

[0053] Dem eingesetzten Gasgemisch wurde als Inhibitor 1 bis 2 ppm 1,2-Dichlorethan zugesetzt.

[0054] Im technischen Reaktor wird der N₂-Gehalt des Gasgemisches zum größten Teil durch Methan ersetzt. Das Gasgemisch besteht dort beispielsweise aus 30 Vol.-% C₂H₄, 8 Vol.-% O₂, 50 Vol.-% CH₄ und 12 Vol.-% N₂+Inerte.

Tabelle 1

| Katalysator | Temperatur (°C) | EOX (Vol.-%)* | Selektivität (%) |
|---|-----------------|---------------|------------------|
| A | 195 | 2,22 | 82,86 |
| A | 205 | 2,20 | 83,11 |
| B | 195 | 2,26 | 83,19 |
| B | 205 | 2,20 | 83,50 |
| C | 190 | 2,26 | 82,80 |
| C | 205 | 2,20 | 83,30 |
| D | 190 | 2,26 | 83,10 |
| D | 205 | 2,20 | 83,70 |
| Die Katalysatoren zeigten nach 3-monatigem Betrieb bei den verschieden angegebenen Temperaturen keinen Aktivitätsverlust. | | | |

* EOX = Ethylenoxidgehalt des den Reaktor verlassenden Gasstrom; zur Beurteilung der Katalysatoren wurde die Selektivität bei gleich eingestellten EOX-Gehalten herangezogen.

[0055] Katalysatoren mit dem erfindungsgemäßen Nitratgehalt in der Behandlungslösung steigern die Selektivität um 0,3 bis 0,4 Prozentpunkte, woraus sich ein beträchtlicher wirtschaftlicher Vorteil bezüglich der Menge an EOX ergibt.

Patentansprüche

1. Silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltende Trägerkatalysatoren, hergestellt durch

a) Behandeln eines Trägers mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 m²/g mit einer Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetallionen enthaltenden Milchsäure,

b) Trocknen des nach a) erhaltenen behandelten Trägers und Vorzeretzen der in freier Form sowie in Form ihrer Anionen vorliegenden Milchsäure und Salpetersäure in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre, wobei das Trocknen bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 120°C vorgenommen wird und die Vorzeretzung im Temperaturbereich von etwa 140 bis 220°C und gegebenenfalls danach im Temperaturbereich von etwa 400 bis etwa 500°C durchgeführt wird, wobei man im Falle einer zweistufigen Vorzeretzung für den Übergang zwischen beiden Temperaturbereichen eine Aufheizrate von 70 bis 150°C/Stunde einstellt, und

c) Aktivierung der nach b) erhaltenen Katalysator-Zwischenprodukte durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wobei die Temperatur von mindestens 130°C auf maximal 450°C mit einer Aufheizrate von etwa 3 bis etwa 8°C/Stunde gesteigert wird und der Sauerstoffgehalt von etwa 0,4 bis etwa 21 Vol.-% in einer solchen Weise gesteigert wird, daß im Abgas der Aktivierungsstufe ein CO₂-Gehalt von 2 Vol.-%, bevorzugt von 1 Vol.-% nicht überschritten wird.

2. Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Barium und Cäsium und Kalium als Promotoren enthaltende Milchsäure eingesetzt wird.

3. Zwischenprodukte für silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltende Trägerkatalysatoren, hergestellt durch

a) Behandeln eines Trägers mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 cm²/g mit einer Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetallionen enthaltenden Milchsäure,

b) Trocknen des nach a) erhaltenen behandelten Trägers und Vorzeretzen der in freier Form sowie in Form ihrer Anionen vorliegenden Milchsäure und Salpetersäure in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre, wobei das Trocknen bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 120°C vorgenommen wird und die Vorzeretzung im Tem-

peraturbereich von etwa 140 bis etwa 220°C und gegebenenfalls danach im Temperaturbereich von etwa 400 bis etwa 500°C durchgeführt wird, wobei man im Falle der zweistufigen Vorzersetzung für den Übergang zwischen beiden Temperaturbereichen eine Aufheizrate von 70 bis 150°C/Stunde einstellt, und anschließendes Abkühlen in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre auf etwa 70 bis 80°C oder darunter.

- 5 4. Verfahren zur Herstellung von silberhaltigen und gegebenenfalls Promotoren enthaltenden Trägerkatalysatoren durch Behandeln eines Trägers mit einer Silber und gegebenenfalls Promotormetalle enthaltenden Lösung, anschließende Trocknung und Kalzinierung, dadurch gekennzeichnet, daß man

10 a) einen Träger mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 m²/g mit Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetallionen enthaltender Milchsäure in an sich bekannter Weise behandelt,

15 b) den nach a) erhaltenen behandelten Träger in einer praktisch sauerstofffreien Atmosphäre bei etwa 50 bis etwa 120°C trocknet und die in ionischer oder freier Form vorliegende Milchsäure und Salpetersäure im Temperaturbereich von etwa 140 bis etwa 220°C und gegebenenfalls danach im Temperaturbereich von etwa 400 bis etwa 500°C vorzersetzt, wobei man im Falle der zweistufigen Vorzersetzung für den Übergang zwischen den beiden Temperaturbereichen eine Aufheizrate von 70 bis 150°C/Stunde einstellt und

20 c) das nach b) erhaltene Katalysator-Zwischenprodukt durch Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aktiviert, wobei die Temperatur von mindestens 130°C auf maximal 450°C mit einer Aufheizrate von etwa 3 bis 8°C/Stunde gesteigert wird und der Sauerstoffgehalt von etwa 0,4 bis etwa 21 Vol.-% in einer solchen Weise gesteigert wird, daß im Abgas der Aktivierungsstufe ein CO₂-Gehalt von 2 Vol.-%, bevorzugt von 1 Vol.-% nicht überschritten wird.

- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Salpetersäure bzw. das Nitratanion in 1 bis 30 Mol.-%, bevorzugt 3 bis 25 Mol.-% der molaren Menge an Milchsäure vorliegt.

- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Milchsäure mit einem Gehalt an optisch aktiver Milchsäure eingesetzt wird, daß bevorzugt in der eingesetzten Milchsäure mindestens 50 % aus der L(+)-Form besteht, während der Rest das Racemat darstellt.

- 35 7. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung des Katalysatorzwischenproduktes, gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung des Zwischenprodukts, in einem Reaktor für die Alkylenoxid-Herstellung unter Druck, bevorzugt bei 10 bis 15 bar, vorgenommen wird.

8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der das Silberion, das Nitration und gegebenenfalls die Promotormetallionen enthaltenden Milchsäure vor dem Tränken in Milchsäure lösliche, leicht zersetzliche und nicht reduzierende organische Verbindungen zugesetzt werden.

- 40 9. Verfahren zur Herstellung eines silberhaltigen und gegebenenfalls Promotormetallverbindungen enthaltenden Katalysator-Zwischenprodukts durch Behandeln eines Trägers mit einer Silber und gegebenenfalls Promotormetalle enthaltenden Lösung und anschließende thermische Behandlung, dadurch gekennzeichnet, daß man

45 a) einen Träger mit einer spezifischen Oberfläche von höchstens 1,5 m²/g in an sich bekannter Weise mit Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetallionen enthaltender Milchsäure behandelt,

50 b) den nach a) erhaltenen behandelten Träger in einer praktisch sauerstofffreien Atmosphäre bei etwa 50 bis etwa 120°C trocknet und die in freier Form sowie in Form ihrer Anionen vorliegenden Milchsäure und Salpetersäure im Temperaturbereich von 140 bis etwa 220°C und gegebenenfalls danach im Temperaturbereich von etwa 400 bis etwa 500°C vorzersetzt, wobei man im Falle der zweistufigen Vorzersetzung für den Übergang zwischen beiden Temperaturbereichen eine Aufheizrate von 70 bis 150°C/Stunde einstellt und anschließende Abkühlung in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre auf etwa 70 bis 80°C oder tiefer.

- 55 10. Verwendung der Katalysatoren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Alkylenoxiden durch Oxidation von Alkenen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 933 130 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
05.04.2000 Patentblatt 2000/14

(51) Int. Cl.⁷: **B01J 23/66, B01J 37/02,
B01J 37/08, C07D 301/10**

(43) Veröffentlichungstag A2:
04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(21) Anmeldenummer: 99100776.6

(22) Anmeldetag: 16.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 31.01.1998 DE 19803890

(71) Anmelder: EC ERDÖLCHEMIE GMBH
D-50769 Köln (DE)

(72) Erfinder:
• Grub, Joachim Dr.
41539 Dormagen (DE)

• Volprecht, Werner
50129 Bergheim (DE)
• Baum, Matthias Dr.
41542 Dormagen (DE)
• Reimer, Alfred Dr.
41539 Dormagen (DE)

(74) Vertreter:
Zobel, Manfred, Dr. et al
BAYER AG
Konzernbereich RP
Patente und Lizenzen
51368 Leverkusen (DE)

(54) **Silberhaltige Trägerkatalysatoren und Katalysator-Zwischenprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung für die Alkylenoxid-Herstellung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft silberhaltige und gegebenenfalls Promotoren enthaltene Trägerkatalysatoren und Katalysator-Zwischenprodukte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Alkylenoxiden durch Oxidation von Alkenen mit Sauerstoff.

Die Katalysatoren werden durch Behandeln eines Trägers mit einer Silber-, Nitrat- und gegebenenfalls Promotormetallionen enthaltenden Milchsäure, Trocknen, Vorsetzen in praktisch sauerstofffreier Atmosphäre und anschließende Aktivierung durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei genauer Kontrolle der Temperaturbedingungen und der Sauerstoffzufuhr hergestellt. Die durch Behandeln, Trocknen und bloßes Vorsetzen erhältlichen Katalysator-Zwischenprodukte können in einer zeitlich und räumlich getrennten Verfahrensstufe zu den eigentlichen Katalysatoren aktiviert werden. Als Promotoren kommen Erdalkalimetallverbindungen und/oder Alkalimetallverbindungen infrage.

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Herstellung von Alkylenoxiden werden hohe Aktivitäten und hohe Selektivitäten erzielt.

EP 0 933 130 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 0776

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X | EP 0 428 845 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 29. Mai 1991 (1991-05-29) * Beispiel 4 * | 1-10 | B01J23/66 B01J37/02 B01J37/08 C07D301/10 |
| D,A | US 4 400 308 A (ALTER EDUARD ET AL) 23. August 1983 (1983-08-23) | | |
| A | US 4 305 844 A (VANGERMAIN ERWIN ET AL) 15. Dezember 1981 (1981-12-15) | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | B01J C07D |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort - MÜNCHEN | | Abschlußdatum der Recherche 10. Februar 2000 | Prüfer Schwallier, J-M |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (Pd/C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 10 0776

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-02-2000

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0428845 A | 29-05-1991 | DE 3937247 A | 16-05-1991 |
| | | DE 4010182 A | 02-10-1991 |
| | | DE 59003342 D | 09-12-1993 |
| | | JP 3178335 A | 02-08-1991 |
| | | US 5173469 A | 22-12-1992 |
| | | US 5281728 A | 25-01-1994 |
| US 4400308 A | 23-08-1983 | DE 3014091 A | 15-10-1981 |
| | | CA 1171061 A | 17-07-1984 |
| | | EP 0038446 A | 28-10-1981 |
| | | ES 501264 A | 01-03-1982 |
| | | JP 1483426 C | 27-02-1989 |
| | | JP 56158146 A | 05-12-1981 |
| | | JP 63031256 B | 23-06-1988 |
| US 4305844 A | 15-12-1981 | DE 2914640 A | 16-10-1980 |
| | | EP 0017725 A | 29-10-1980 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.